

日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年12月 7日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第348072号

出願人

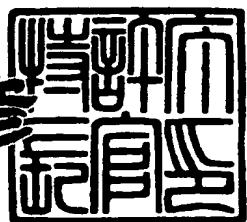
Applicant (s):

株式会社日本触媒

2000年 4月 7日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3025288

【書類名】 特許願

【整理番号】 24970

【提出日】 平成11年12月 7日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C04B 35/48

【発明の名称】 ジルコニア系セラミックスおよびその製法

【請求項の数】 7

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内

【氏名】 秦 和男

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内

【氏名】 相川 規一

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内

【氏名】 ▲高▼▲崎▼ 恵次郎

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内

【氏名】 下村 雅俊

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内

【氏名】 西川 耕史

【特許出願人】

【識別番号】 000004628

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

【代理人】

【識別番号】 100067828

【弁理士】

【氏名又は名称】 小谷 悅司

【選任した代理人】

【識別番号】 100075409

【弁理士】

【氏名又は名称】 植木 久一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012472

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710864

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ジルコニア系セラミックスおよびその製法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 2. 8～4. 5モル%のイットリアで部分安定化されると共に、分散強化型酸化物の少なくとも1種を0. 1～2質量%含有するジルコニア系セラミックスであって、走査型電子顕微鏡によって観察される粒子径の平均値が0. 1～0. 4μm、最大径が0. 4～0. 8μmであり、その変動係数が30%以下であることを特徴とするジルコニア系セラミックス。

【請求項2】 前記分散強化型酸化物が、4A族、5A族、3B族、4B族元素の酸化物よりなる群から選択される少なくとも1種を含み、且つシリカの含有量が0. 1質量%以下、アルカリ金属酸化物類の合計含有量が0. 1質量%以下である請求項1に記載のジルコニア系セラミックス。

【請求項3】 厚さが0. 01～0. 5mmの薄膜シート状である請求項1または2に記載のジルコニア系セラミックス。

【請求項4】 固体電解質膜用として使用されるものである請求項1～3のいずれかに記載のジルコニア系セラミックス。

【請求項5】 固形分換算で2. 8～4. 5モル%のイットリアを含み、且つ分散強化型酸化物の少なくとも1種を0. 1～2質量%含有すると共に、固体成分の平均粒子径(50体積%径)が0. 05～0. 5μm、90体積%径が0. 5～2μm、限界粒子径(100体積%径)が3μm以下であるグリーンシート製造用スラリーを使用し、これを成形してから焼結することを特徴とするジルコニア系セラミックスの製法。

【請求項6】 前記分散強化型酸化物が、4A族、5A族、3B族、4B族元素の酸化物よりなる群から選択される少なくとも1種を含み、且つシリカの含有量が0. 1質量%以下、アルカリ金属酸化物類の合計含有量が0. 1質量%以下である請求項5に記載の製法。

【請求項7】 請求項1～4のいずれかに記載の要件を満たすジルコニア系セラミックスを製造する請求項5または6に記載の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はジルコニア系セラミックスとその製法に関し、特に優れた高温強度を有し、燃料電池の固体電解質膜用等として優れた性能を有するジルコニア系セラミックスとその製法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

2. 8~4. 5モル%のイットリアで部分安定化されたジルコニア系セラミックスは、高温安定相である正方晶を室温で安定化させたセラミックスであり、6~12モル%のイットリアを含む立方晶完全安定化型ジルコニア系セラミックスに比べると、室温での機械的強度や韌性において非常に優れたものとされており、その理由は次の様に考えられている。

【0003】

即ち正方晶部分安定化型ジルコニア系セラミックスでは、応力を受けて局部的に微細なクラックが生じたとき、該クラック先端の応力場に存在する正方晶が応力を受けて单斜晶に相転移し、それに伴う体積膨張により応力を吸収してクラックの進展が抑制されるためと考えられている。ところが800°Cを超える高温条件下では正方晶が安定化し、上記の様な单斜晶への相転移が起こり難くなるため強度は大幅に低下し、立方晶完全安定化ジルコニア系セラミックスと同程度の強度になるとされている。

【0004】

ちなみに、「新素材マニュアル1987年（第4集）」（株式会社テクノプラザより昭和62年3月27日発行）の第38頁には、高強度ジルコニア焼結体の曲げ特性が記載されており、室温での強度が12~17MPaであったものが、1000°Cでは3~4MPaに低下している。

【0005】

他方、セラミックスは耐熱性や耐摩耗性などの機械的性質に加えて電気的、磁気的特性等にも優れたものであることから、多くの分野で活用されており、中でもジルコニアを主体とするセラミックスシートは、優れた酸素イオン伝導性や耐

熱・耐食性、韌性、耐薬品性を有しているので、酸素センサーや湿度センサーの如きセンサー部品の固体電解質膜、更には燃料電池用の固体電解質膜などとして活用されている。

## 【0006】

また、上記ジルコニアセラミックス中にアルミナなどを添加・含有させる検討は種々なされており、例えば特開平2-177265号公報には、高温における長期間の使用においても単斜晶の発生を少なくし、導電率の低下を防止すると共に機械的強度に優れた固体電解質膜を得る目的で、部分安定化ジルコニアにアルミナを5~20質量%添加して焼結する試みがなされている。この公報によれば、部分安定化ジルコニアに上記量のアルミナを添加することにより、高温においても正方晶から単斜晶への相転移が防止され、機械的強度と安定性の向上が可能になると記載されている。

## 【0007】

しかしながら、電解質単独での機械的強度は強化できるものの、電解質と電極を一体化させたセルでは、高温でアルミナと電極成分が固相反応を起こして導電性に劣るアルミナ系の複合酸化物が生成し、その結果として、機械的強度も劣るようになるものと予測される。

## 【0008】

一方特開平6-64969号公報には、アルミナ添加量を少なくしたジルコニア系セラミックスが開示されている。これは、イットリアを2~12モル%固溶させ、アルミナを0.01~2質量%含有させたジルコニア系の固体電解質膜で、通電状態を継続したときの電気伝導度の経時変化を小さくすることを目的としたものであり、強度については格別の改善はなされていない。

## 【0009】

またU.S.P.4, 886, 768号には、分散強化剤として0.5~3モル%の $Ta_2O_5$ 、 $Nb_2O_5$ を、 $Y_2O_3$ の2~4モル%で安定化されたジルコニア9.3~9.7.5モル%に添加して韌性を高めた正方晶ジルコニアを開示している。しかしこの発明では、 $Ta_2O_5$ 、 $Nb_2O_5$ の添加量が多いためか、機械的強度の経時的安定性が十分とはいえない。

## 【0010】

他方、部分安定化ジルコニア系セラミックスについては、高温での強度改善を目的とした研究は殆ど行なわれていない。

## 【0011】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記の様な事情に着目してなされたもので、その目的は、2. 8~4. 5モル%のイットリアを含み、且つアルミナなどの分散強化型酸化物を少量含む部分安定化ジルコニア系セラミックスに指摘される高温強度不足を改善し、優れた高温強度と強度持続性を有すると共に、安定した酸素イオン導電率を有するジルコニア系セラミックスとその製法を提供することにある。

## 【0012】

## 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決することのできた本発明にかかるジルコニア系セラミックスとは、2. 8~4. 5モル%のイットリアで部分安定化されると共に、分散強化型酸化物の少なくとも1種を0. 1~2質量%含有するジルコニア系セラミックスであって、走査型電子顕微鏡によって観察される粒子径の平均値が0. 1~0. 4  $\mu\text{m}$ 、最大径が0. 4~0. 8  $\mu\text{m}$ であり、その変動係数が30%以下であるところに要旨を有している。

## 【0013】

上記セラミックスにおける分散強化型酸化物としては、4A族、5A族、3B族、4B族元素の酸化物が選択され、ジルコニアと固溶体を生成しないことが好ましい。具体的には、Ti, V, Nb, Ta, Al, Ga, In, Ge, Sn, Pbの酸化物であり、これらは単独で含有させることができると共に、必要によっては2種以上を併用しても構わない。

## 【0014】

また、上記セラミックスにおけるシリカの含有量は0. 1質量%以下で、且つアルカリ金属酸化物類の合計含有量が0. 1質量%以下であることが望ましい。

## 【0015】

該セラミックスの好ましい厚さは0. 01~0. 5mmの範囲の薄膜シート状

であり、この様な薄膜シート状のジルコニア系セラミックスは、燃料電池などの固体電解質膜用として極めて有効に活用できる。

## 【0016】

また本発明の製法は、上記の様なジルコニア系セラミックスを工業的に効率よく製造することができる方法として位置付けられるもので、その構成は、固形分換算で2.8~4.5モル%のイットリアを含み、且つ分散強化型酸化物の少なくとも1種を0.1~2質量%含有すると共に、固体成分の平均粒子径（50体積%径）が0.05~0.5μm、90体積%径が0.5~2μm、限界粒子径（100体積%径）が3μm以下であるグリーンシート製造用スラリーを使用し、これを成形してから焼結するところに要旨を有している。

## 【0017】

## 【発明の実施の形態】

上記の様に本発明では、2.8~4.5モル%のイットリアで部分安定化されると共に、4A族、5A族、3B族、4B族元素の酸化物から選ばれる分散強化型酸化物の少なくとも1種を0.1~2質量%含むジルコニア系セラミックスを対象とし、該部分安定化ジルコニア系セラミックスに指摘される高温強度不足を解消すべく様々の角度から研究を進めてきた。その結果、高温強度は焼結体としてのセラミックスの走査型電子顕微鏡によって観察される粒子径と大きな関係を有しており、該粒子径の平均値が0.1~0.4μm、最大径が0.4~0.8μmであり、且つその変動係数が30%以下であるものは、常温強度はもとより高温強度及びその持続性においても極めて優れたものであることを知り、上記本発明に想到したものである。

## 【0018】

まず本発明では、2.8~4.5モル%のイットリアで部分安定化されたジルコニア系セラミックスを対象とするが、その理由は次の通りである。即ちイットリアの含有率が2.8モル%未満のものでは、焼結体の結晶構造に单斜晶系の割合が多くなり、ジルコニアの安定化が不十分となって満足のいく高温耐久強度が得られなくなる。一方イットリアの含有率が4.5モル%を超えると、焼結体としての結晶構造に立方晶系の割合が多くなり、粒子径が大きくなると共にその分

布も広くなって、やはり十分な高温強度が得られなくなる。

【0019】

適量のイットリアによる高温安定化効果を有効に発揮させると共に、焼結体の粒子径及びその分布を極力小さくして高温強度を高める上でより好ましいイットリアの含有率は3.0モル%以上、更に好ましくは3.1モル%以上で、4.0モル%以下、更に好ましくは3.8モル%以下である。

【0020】

また本発明においては、常温強度及び高温強度を一層高めるため、上記適量のイットリアで安定化されると共に、その中に分散強化型酸化物の少なくとも1種を、イットリアで部分安定化されたジルコニア中のジルコニア+イットリアの合計100モル%の質量に対して、その占める比率が0.1~2質量%となる様に含有させることが必要となる。即ち、分散強化型酸化物は焼結助剤として作用し、ジルコニア系セラミックスの焼結温度の降下に寄与し、その結果として焼結工程での粒子の成長を抑制するものと予測される。また該分散強化型酸化物は、ジルコニア系セラミックス中では粒界付近に存在し、高温に長時間曝しても粒子同士が焼結して粗大粒子になるのを防ぐと共に、結晶相も正方晶から单斜晶あるいは立方晶への転移を防ぐものと予測される。

【0021】

ちなみに、分散強化型酸化物の含有量が0.1質量%未満では、焼結助剤としての作用や、高温に長時間曝された時の焼結防止作用や結晶系安定化作用が十分に発揮されず、満足のいく常温強度と高温強度を確保できなくなる。一方、その含有量が2質量%を超えると、分散強化型酸化物自体の分散が不十分となり、同様に満足のいく常温強度と高温強度を確保できなくなる。

【0022】

こうした点を考慮して、より好ましい分散強化型酸化物の含有率は0.2質量%以上、更に好ましくは0.3質量%以上で、1.5質量%以下、更に好ましくは1.0質量%以下である。

【0023】

上記分散強化型酸化物としては、4A族、5A族、3B族、4B族元素の酸化

物が選択され、具体的には、Ti, V, Nb, Ta, Al, Ga, In, Ge, Sn, Pbの酸化物が挙げられるが、これらの中でも特に好ましいのはTi, Nb, Al, Ga, In, Ge, Snの酸化物であり、とりわけ好ましいのは酸化チタン、酸化ニオブ、酸化アルミニウムである。

## 【0024】

更に、上記分散強化型酸化物を0.1~2質量%含有すると共に、シリカの含有量は0.1質量%以下で、且つアルカリ金属酸化物類の合計含有量が0.1質量%以下であることが望ましい。

## 【0025】

シリカとアルカリ金属酸化物類は、ジルコニアや上記分散強化型酸化物に比べると融点の低い溶融型酸化物であり、ジルコニア系セラミックス中の粒界付近に存在すると、高温に長時間曝された時に粒子同士の焼結を促進して粗大粒子に成長し易くすると共に、結晶相も正方晶から单斜晶あるいは立方晶への転移を促進するものと予測される。

## 【0026】

従って、ジルコニア系セラミックス中にはシリカとアルカリ金属酸化物類は含まれないことが好ましいが、共にジルコニア原料粉末中に不可避的に混入していく成分であり、より好ましいシリカの含有量は0.08質量%以下、更に好ましくは0.03質量%以下、アルカリ金属酸化物類の合計含有量は0.05質量%以下、更に好ましくは0.01質量%以下である。ここでアルカリ金属酸化物類の合計含有量とは、Na, K, Rb, Csの各酸化物の合計量をいう。

## 【0027】

次に本発明で最も重要な要件となる焼結体としての粒子径について詳述する。

## 【0028】

該粒子径は、その平均値が0.1~0.4μmで且つ最大径が0.4~0.8μmであり、その変動係数が30%以下であることが、本発明で意図する高レベルの強度と高温耐久性を確保する上で必須の要件となる。ちなみに、平均粒子径が0.1μm未満で最大径が0.4μmを下回るものは、焼結不足となる傾向があり、一方、平均粒子径が0.4μmを超え、最大径が0.8μmを上回るものでは

、主として強度や高温耐久性が不十分となる。また、変動係数が30%を上回るものでは、焼結体の粒度分布が大きくなつて強度や高温耐久性が劣るものになると共に、ワイブル係数が1.0以下に低下する傾向が生じてくる。なおワイブル係数とは、強度バラツキの度合いを反映する材料定数とみなされ、この値が低いものはバラツキが大きく信頼性の乏しいものと評価される。

## 【0029】

常温強度や高温強度並びに高温耐久性を総合的に考慮してより好ましい粒子径は、その平均値が0.25μm以上、0.35μm以下、最大径が0.45μm以上、0.6μm以下で、変動係数が28%以下のものである。

## 【0030】

ここで焼結体としての粒子径は、ジルコニア系セラミックスの表面を走査型電子顕微鏡(10,000~20,000倍)で写真撮影し、写真視野内の全粒子径をノギスで測定した値を元に、個々のデータを集計して全粒子の平均粒子径、最大粒子径、最小粒子径、標準偏差及び変動係数を求めた。なお粒子径をノギスで測定する際に、写真視野の端縁に位置する粒子で粒子全体が現れていないものは測定対象から外し、また縦・横方向寸法の異なる粒子については、長径と短径の平均値をその粒子径とした。

## 【0031】

本発明のジルコニア系セラミックスの主体は正方晶であるが、一部立方晶と单斜晶が混在していても構わない。しかし、单斜晶の割合が2%を超えると、長時間高温に曝されたときに正方晶から单斜晶への相変化が促進され、高温強度の耐久性が劣るようになる。

なお单斜晶の分率は、下記計算式(1)

$$(M) = m(1,1,-1) \div [t(1,1,1) + c(1,1,1)] \cdots \cdots (1)$$

で求められる单斜晶(1,1,-1)面のCuK $\alpha$ で測定したX線回折のピーク強度m(1,1,-1)、正方晶(1,1,1)面のピーク強度t(1,1,1)と立方晶(1,1,1)面のピーク強度c(1,1,1)からピーク強度比を用いて簡便に表わした。

## 【0032】

上記計算式から得られる单斜晶の割合(M)は、0~2%以下が好ましく、0

～1%が更に好ましい。結晶相を経時的に見た場合、单斜晶率(M)が0%であるよりも、0.05～1%程度の若干量含まれている方が、单斜晶への相変化が小さくなる傾向があり、高温耐久性も優れたものになるので好ましい。

#### 【0033】

また本発明でいう強度とは、JIS R 1601の規定に準拠して室温(15～30°C)で測定した3点曲げ強度をいい、高温耐久性とは950°Cで1000時間以上保持した後に測定した高温強度の経時変化が小さいものをいう。

#### 【0034】

かくして本発明のジルコニア系セラミックスは、上記の様に焼結状態での粒子径の平均値と最大径およびその変動係数を特定することによって、常温強度および高温耐久性の全てにおいて非常に優れたものであるので、例えば燃料電池用の固体電解質膜、光ファイバーのフェルール(コネクター)、各種プリンターのジルコニア基板、ボールミルのメディア等として有効に活用できる。

#### 【0035】

中でも分散強化型酸化物として酸化チタン、酸化ニオブまたは酸化アルミニウムを使用した本発明のジルコニア系セラミックスは導電性においても優れたものであり、また前述の如く粒子径が微細且つ均一で、うねりや反り等が少なく平坦度の高い薄膜シート状物を容易に得ることができ、且つその高温強度や高温耐久性も非常に優れたものであるから、例えば0.01～0.5mm程度の薄膜シート状とすることによって、燃料電池用の固体電解質膜等として極めて優れた性能を発揮する。

#### 【0036】

こうした優れた特性を有する本発明のジルコニア系セラミックスの製法は特に制限されないが、次に示す様な方法を採用すれば、上記特性を満たすセラミックスを容易に得ることができる。

#### 【0037】

その製法とは、固形分換算で2.8～4.5モル%のイットリアを含み、且つ前述した分散強化型酸化物の少なくとも1種を0.1～2質量%含有すると共に、固体成分の平均粒子径(50体積%径)が0.05～0.5μm、90体積%

径が0.5~2μm、限界粒子径（100体積%径）が3μm以下であるグリーンシート製造用スラリーを使用し、これを成形してから焼結する方法である。

## 【0038】

この場合、分散強化型酸化物として夫々の酸化物を2.8~4.5モル%イットリア部分安定化ジルコニア粉末にそのまま添加してもよいし、アルコキシドや硝酸塩、炭酸塩、硝酸塩水溶液、炭酸塩水溶液等の形で上記ジルコニア粉体に添加し、必要により更に添加物などに加水分解・濾過・洗浄・仮焼・混合粉碎などの処理を施してもよい。

## 【0039】

この方法において、原料中のイットリアや分散強化型酸化物の含有率範囲を定めた理由、或いは分散強化型酸化物として使用できる酸化物の種類や選択理由などは先に述べたのと全く同じであるが、スラリー中の固体成分の平均粒子径などを規定した理由は次の通りである。

## 【0040】

即ち、最終的に得られるセラミックスの粒子径は使用する原料粉末の粒度構成によってある程度影響を受け、粗めのものを使用すると焼結体の粒子径は相対的に大きくなり、微細なものを使用すると粒子径は相対的に小さくなる。そして、本発明で規定する上記粒子径のジルコニア系セラミックスを効率よく得るには、使用する原料粉末として平均粒径が0.1~0.5μmの範囲で、且つできるだけ粒径の揃ったもの（粒度分布の小さなもの）、具体的には、該粉体の90体積%以上が1μm以下であるものを使用することが望ましい。

## 【0041】

しかし本発明者らが更に研究を重ねたところでは、本発明で規定する上記粒子径を確保する上でより重要なことは、前述した様な原料粉末自体の粒度構成ではなく、焼結原料となるセラミックス成形体を得る際のスラリー中に含まれる固形成分の粒度構成であり、該粒度構成が、平均粒子径（50体積%径）で0.05μm以上、0.5μm以下、90体積%径で0.5μm以上、2μm以下、限界粒子径（100体積%径）で3μm以下、の要件を満たすスラリーを使用すれば、前記粒子径の要件を満たすジルコニア系セラミックスがより確実に得られるこ

とを確認している。

【0042】

上記スラリー中に含まれる固形成分のより好ましい粒度構成は、平均粒子径（50体積%径）で0.1μm以上、0.4μm以下、90体積%径で0.6μm以上、1.5μm以下である。

【0043】

ちなみに、上記スラリーの調製に当たっては、原料粉末を含めた前記原料配合の懸濁液をボールミル等にかけて均一に混練破碎する方法が採用されるが、該混練条件（分散剤の種類や添加量などを含む）によっては、該スラリー調製過程で原料粉末の一部が2次凝集を起こしたり、一部は更に破碎されるので、原料粉末の粒度構成がそのままスラリー中の固形成分の粒度構成と同じになるわけではない。よって、本発明のジルコニア系セラミックスを製造する際には、該セラミックスの粒子径に最も影響を及ぼす要因として、未焼成のジルコニア系成形体に成形する前のスラリー中に含まれる固形成分の粒度構成が、上記好適範囲内となる様に調整することが重要となる。

【0044】

なお上記原料粉末およびスラリー中の固形成分の粒度構成とは、下記の方法で測定した値をいう。即ち原料粉末の粒度構成は、島津製作所製のレーザー回折式粒度分布測定装置「SALD-1100」を使用し、蒸留水中に分散剤として0.2質量%のメタリン酸ナトリウムを添加した水溶液を分散媒とし、該分散媒約100cm<sup>3</sup>中に原料粉末0.01～0.5質量%を加え1分間超音波処理して分散させた後の測定値であり、またスラリー中の固形成分の粒度構成は、スラリー中の溶媒と同じ組成の溶媒を分散媒として使用し、該分散媒100cm<sup>3</sup>中に各スラリーを0.1～1質量%となる様に加え、同様に1分間超音波処理して分散させた後の測定値である。

【0045】

そして、本発明のジルコニアシートを成形する方法としては、前述したセラミックス原料粉末とバインダーおよび分散媒からなるスラリーを、ドクターブレード法、カレンダー法、押出し法等によって支持板やキャリヤフィルム上に敷き延

べてシート状に成形し、これを乾燥し分散媒を揮発させてグリーンシートを得、これを切断、パンチング等により適當なサイズに揃えた後、棚板上の多孔質セッターに載置して1400～1600℃程度の温度で1～5時間程度加熱焼成する方法が採用される。

## 【0046】

シート状の該ジルコニア系セラミックスは、高度の熱的、機械的、電気的、化学的特性を有しており、例えば燃料電池の固体電解質膜用などとして使用されるが、特に燃料電池の固体電解質膜用として実用化する場合は、要求強度を満たしつつ通電ロスを可及的に抑えるため、シート厚さを0.01mm以上、より好ましくは0.02mm以上で、0.5mm以下、より好ましくは0.2mm以下とするのがよい。

## 【0047】

ここで用いられるバインダーの種類に格別の制限はなく、従来から知られた有機質もしくは無機質のバインダーを適宜選択して使用することができる。有機質バインダーとしては、例えばエチレン系共重合体、スチレン系共重合体、アクリレート系及びメタクリレート系共重合体、酢酸ビニル系共重合体、マレイン酸系共重合体、ビニルブチラール系樹脂、ビニルアセタール系樹脂、ビニルホルマール系樹脂、ビニルアルコール系樹脂、ワックス類、エチルセルロース等のセルロース類等が例示される。

## 【0048】

これらの中でも未焼成ジルコニア系成形体を得る際の成形性や強度、焼成時の熱分解性等の点から、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の炭素数10以下のアルキル基を有するアルキルアクリレート類、およびメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、デシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート等の炭素数20以下のアルキル基を有するアルキルメタクリレート類、ヒドロキシエ

チルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート等のヒドロキシアルキル基を有するヒドロキシアルキルアクリレートまたはヒドロキシアルキルメタクリレート類、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート等のアミノアルキルアクリレートまたはアミノアルキルメタクリレート類、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、モノイソプロピルマレートの如きマレイン酸半エステル等のカルボキシル基含有モノマーの少なくとも1種を重合または共重合させることによって得られる、数平均分子量が20,000~200,000、より好ましくは50,000~100,000の(メタ)アクリレート系共重合体が好ましいものとして推奨される。これらの有機質バインダーは、単独で使用し得る他、必要により2種以上を適宜組み合わせて使用することができる。特に好ましいのはイソブチルメタクリレートおよび/または2-エチルヘキシルメタクリレートを60質量%以上含むモノマーの重合体である。

#### 【0049】

また無機質バインダーとしては、ジルコニアゾル、シリカゾル、アルミナゾル、チタニアゾル等が単独で若しくは2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0050】

ジルコニア系原料粉末とバインダーの使用比率は、前者100質量部に対して後者5~30質量部、より好ましくは10~20質量部の範囲が好適であり、バインダーの使用量が不足する場合は、成形体の強度や柔軟性が不十分となり、逆に多過ぎる場合はスラリーの粘度調節が困難になるばかりでなく、焼成時のバインダー成分の分解放出が多く且つ激しくなって均質な焼結体が得られ難くなる。

#### 【0051】

また未焼成ジルコニア成形体の製造に使用される溶媒としては、水、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-ブタノール、1-ヘキサノール等のアルコール類、アセトン、2-ブタノン等のケトン類、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類等が適宜選択して使用される。これらの溶媒も単独で使用し得る他、2種以上を

適宜混合して使用することができる。これら溶媒の使用量は、グリーンシート成形時におけるスラリーの粘度を加味して適当に調節すればよいが、好ましくはスラリー粘度が1~10Pa·s、より好ましくは2~5Pa·sの範囲となる様に調整するのがよい。

## 【0052】

上記スラリーの調製に当たっては、ジルコニア系原料粉末の解膠や分散を促進するため、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アンモニウム等の高分子電解質、クエン酸、酒石酸等の有機酸、イソブチレンまたはスチレンと無水マレイン酸との共重合体およびそのアンモニウム塩あるいはアミン塩、ブタジエンと無水マレイン酸との共重合体およびそのアンモニウム塩等からなる分散剤；未焼成成形体に柔軟性を付与するためのフタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル等のフタル酸エステル類、プロピレングリコール等のグリコール類やグリコールエーテル類からなる可塑剤など；更には界面活性剤や消泡剤などを必要に応じて添加することができる。

## 【0053】

上記の原料配合からなるスラリーを前述の様な方法で成形し、乾燥してジルコニア系グリーン体を得た後、これを加熱焼成することによって本発明のジルコニア系セラミックスを得る。

## 【0054】

この焼成工程では、反りやうねり等の変形を生じることなく平坦度の高い薄肉シート状の焼結体を得るための手段として、該グリーンシート以上の面積を有し、J I S K 7 1 2 5 (1987) で規定されている「プラスチックフィルムおよびシートの摩擦係数試験方法」に準拠して測定される静摩擦係数が1.5以下で、通気性が0.0005m/s·kPa以上である多孔質シートの間に、前記グリーンシートを、その周縁がはみ出さない様に挟み込んで焼成し、あるいは上記多孔質シートを前記グリーンシートの周縁がはみ出さない様に載せてから焼成を行うことが望ましい。

## 【0055】

## 【実施例】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更して実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

## 【0056】

## 実施例1

3.0モル%イットリア部分安定化ジルコニア粉末（住友大阪セメント社製商品名「OZC-3.0YD」100質量部に、イソプロパノール60質量部にチタニウムイソプロポキシドを酸化チタンとして0.3質量部となる様に添加した混合物を加え、ロータリーエバーポレータでイソプロパノールを減圧留去した後、更に減圧乾燥してから800℃で仮焼し、酸化チタンが0.3質量%分散した3.0モル%イットリア部分安定化ジルコニア粉末を得た。シリカの含有量は0.003質量%、酸化ナトリウムは0.001質量%であった。

## 【0057】

得られたジルコニア粉末100質量部を、メタクリル系共重合体からなるバインダー（分子量：30,000、ガラス転移温度：-8℃）14質量部、可塑剤としてジブチルフタレート2質量部、分散媒としてトルエン／イソプロパノール（質量比=3/2）の混合溶剤50質量部と共に、直径5mmのジルコニアボールが装入されたナイロンポットに入れ、臨界速度の70%の約60rpmで40時間混練してスラリーを調製した。

## 【0058】

このスラリーの一部を採取し、トルエン／イソプロパノール（質量比=3/2）の混合溶剤で希釈して島津製作所製のレーザー回折式粒度分布測定装置「SDL-1000」を用いて、スラリー中の固形成分の粒度分布を測定したところ、平均粒子径（50体積%径）が0.53μm、90体積%径が1.25μm、限界粒子径（100体積%径）が2.95μmであることが確認された。

## 【0059】

このスラリーを濃縮脱泡して粘度を3Pa·sポイズ（23℃）に調整し、最後に200メッシュのフィルターに通してからドクターブレード法によりポリエ

チレンテレフタレート(PET)シート上に塗工し、厚さ約0.38mmのグリーンシートを得た。このグリーンシートを一辺が約125mmの正方形に切断し、その上下をウネリ最大高さが10μmの99.5%アルミナ多孔質板(静摩擦係数:0.97、通気性:0.003m/s·kPa)で挟んで脱脂した後、1425°Cで3時間加熱焼成し、一辺が約100mm角の正方形で、厚さが0.3mmの酸化チタン0.3質量%を含む3.0モル%イットリア部分安定化ジルコニアシートを得た。

## 【0060】

得られたジルコニアシート片の表面に、イオンスパッタリング法により150Åの膜厚でカーボン蒸着を施し、日立製作所社製の走査型電子顕微鏡「S-570型」で写真撮影し、15000倍写真の視野内全粒子の粒子径をノギスで測定し、それらの測定値を基に、グレイン粒子の平均粒子径、最大粒子径および変動係数を求めた。この時、写真視野内の端縁に位置する粒子で粒子全体が現れていないものは測定対象から外し、また、縦・横方向の寸法の異なる粒子については、長径と短径の平均値をその粒子径とした。

## 【0061】

また、得られたジルコニアシートについて5×50mm角のテストピースを作製し、室温で3点曲げ強度をJIS R1601に準拠して測定し、更に電気炉中950°Cで1000時間以上保持した後の強度を同様に室温で測定し、初期強度と所定時間後の強度の比から、下記式により高温耐久性を求め、表1に示す結果を得た。

高温耐久性 = (950°Cで所定時間保持した後の高温強度)

／ (950°Cでの初期の高温強度)

## 【0062】

更に、同時に20×5mm角のテストピースを作製し、室温および950°Cで、更に電気炉中950°Cで1,000時間保持した後のシートを、理学電器社製のX線回折装置「RU-300」を使用し、CuK $\alpha$ 1(50kV/300mA)のX線、広角ゴニオメーター、湾曲結晶モノクロメーターで2θを26°～33°の範囲を測定し、面間隔d = 3.16附近に観察される单斜晶(1,1,-1)面、

$d = 2.96$  付近に観察される正方晶(1,1,1)面、 $d = 2.93$  付近に観察される立方晶(1,1,1)面の夫々のピーク強度から、上記(1)式により单斜晶の割合(M)を算出した。

## 【0063】

また、得られたジルコニアシートについて、酸化チタン、シリカ、酸化ナトリウムなどの各含有量を京都光研社製のICP分析装置「UOP-1 MK II」を用いて測定した。その結果、酸化チタンは0.31質量%、酸化ナトリウムは0.001質量%であった。

## 【0064】

## 実施例2

3.2モル%イットリア部分安定化ジルコニア粉末（住友大阪セメント社製商品名「OZC-3.2YC」100質量部に、イソプロパノール60質量部にチタニウムイソプロポキシドを酸化チタンとして0.8質量部となる様に添加した以外は前記実施例1と同様にして、酸化チタンが0.8質量%分散した3.2モル%イットリア部分安定化ジルコニア粉末を得た。

## 【0065】

この粉末を用いて実施例1と同様にして、一边が約100mm角の正方形で、厚さが0.3mmの酸化チタン0.8質量%を含む3.2モル%イットリア部分安定化ジルコニアシートを得た。

## 【0066】

このシートを用いて、前記実施例1と同様にしてグレイン粒子の平均粒子径、最大粒子径、変動係数、高温耐久性、单斜晶率およびシート組成を求め、表1に示す結果を得た。

## 【0067】

## 実施例3

3.2モル%イットリア部分安定化ジルコニア粉末（住友大阪セメント社製商品名「OZC-3.2YC」100質量部に、水60質量部に酸化ニオブとして0.5質量部の塩化ニオブを加水分解して得た水酸化ニオブを添加し、混合・仮焼した以外は前記実施例1と同様にして、酸化ニオブが0.5質量%分散した3

2モル%イットリア部分安定化ジルコニア粉末を得た。

【0068】

この粉末を用いて実施例1と同様にして、一边が100mm角の正方形で、厚さが0.3mmの酸化ニオブ0.5質量%を含む3.2モル%イットリア部分安定化ジルコニアシートを得た。

【0069】

このシートを用いて、前記実施例1と同様にしてグレイン粒子の平均粒子径、最大粒子径、変動係数、高温耐久性、単斜晶率およびシート組成を求め、表1に示す結果を得た。

【0070】

実施例4

3.5モル%イットリア部分安定化ジルコニア粉末（第一稀元素社製商品名「HSY-3.5」100質量部に、酸化アルミニウム粉末（大明化学工業社製商品名「TM-DAR」）を1.0質量部添加して混合した以外は前記実施例1と同様にして、酸化アルミニウムが1.0質量%分散した3.5モル%イットリア部分安定化ジルコニア粉末を得た。

【0071】

この粉末を用いて実施例1と同様にして、一边が100mm角の正方形で、厚さが0.3mmの酸化アルミニウム1.0質量%を含む3.5モル%イットリア部分安定化ジルコニアシートを得た。

【0072】

このシートを用いて、前記実施例1と同様にしてグレイン粒子の平均粒子径、最大粒子径、変動係数、高温耐久性、単斜晶率およびシート組成を求め、表1に示す結果を得た。

【0073】

実施例5

4.0モル%イットリア部分安定化ジルコニア粉末（第一稀元素社製商品名「HSY-4.0」100質量部に、酸化チタン粉末（石原産業社製商品名：高純度酸化チタン「PF-10」）0.6質量部と酸化アルミニウム粉末（大明化学

工業社製商品名「TM-DAR」) 0.6質量部を添加して混合した以外は前記実施例1と同様にして、酸化チタン/酸化アルミニウムが0.6/0.6質量%分散した4.0モル%イットリア部分安定化ジルコニア粉末を得た。

## 【0074】

この粉末を用いて実施例1と同様にして、一边が100mm角の正方形で、厚さが0.3mmの酸化チタン/酸化アルミニウムを0.6/0.6質量%含有する4.0モル%イットリア部分安定化ジルコニアシートを得た。

## 【0075】

このシートを用いて、前記実施例1と同様にしてグレイン粒子の平均粒子径、最大粒子径、変動係数、高温耐久性、単斜晶率およびシート組成を求め、表1に示す結果を得た。

## 【0076】

## 比較例1

市販の3.0モル%イットリア部分安定化ジルコニア粉末（住友大阪セメント社製商品名「OZC-3.0YD」100質量部のみを使用した以外は前記実施例1と同様にして、一边が100mm角の正方形で、厚さが0.3mmの3.0モル%イットリア部分安定化ジルコニアシートを得た。

## 【0077】

このシートを用いて、前記実施例1と同様にしてグレイン粒子の平均粒子径、最大粒子径、変動係数、高温耐久性、単斜晶率およびシート組成を求め、表2に示す結果を得た。

## 【0078】

## 比較例2

前記実施例1と同様にして、酸化チタン0.05質量%を分散した3モル%イットリア部分安定化ジルコニア粉末を用いて、酸化チタン0.05質量%を含む3モル%イットリア部分安定化ジルコニアシートを得た。

## 【0079】

このシートを用いて、前記実施例1と同様にしてグレイン粒子の平均粒子径、最大粒子径、変動係数、高温耐久性、単斜晶率およびシート組成を求め、表2に

示す結果を得た。

## 【0080】

## 比較例3

前記実施例2と同様にして、酸化チタン3質量%が分散した3.2モル%イットリア部分安定化ジルコニア粉末を用いて、酸化チタン3質量%を含む厚さ0.3mmの3.2モル%イットリア部分安定化ジルコニアシートを得た。

## 【0081】

このシートを用いて、前記実施例1と同様にしてグレイン粒子の平均粒子径、最大粒子径、変動係数、高温耐久性、単斜晶率およびシート組成を求め、表2に示す結果を得た。

## 【0082】

## 比較例4

前記実施例4において、3.5モル%イットリア部分安定化ジルコニア粉末100質量部に、水60質量部に酸化ニオブとして0.5質量部の塩化ニオブを加水分解して得た水酸化ニオブ、酸化珪素として0.3質量部のシリカゾル（日産化学社製商品名「スノーテックス」）および酸化ナトリウムとして0.2質量部の水酸化ナトリウムを添加して混合・仮焼した以外は前記実施例1と同様にして、酸化ニオブが0.5質量%分散し、シリカを0.3質量%、水酸化ナトリウムを0.2質量%含有する3.5モル%イットリア部分安定化ジルコニア粉末を得た。

## 【0083】

この粉末を用いて実施例3と同様にして、一边が100mm角の正方形で、厚さが0.3mmの酸化ニオブ0.5質量%、シリカ0.3質量%、酸化ナトリウム0.2質量%を含む3.5モル%イットリア部分安定化ジルコニアシートを得た。

## 【0084】

このシートを用いて、前記実施例1と同様にしてグレイン粒子の平均粒子径、最大粒子径、変動係数、高温耐久性、単斜晶率およびシート組成を求め、表2に示す結果を得た。

## 【0085】

## 比較例5

前記実施例4と同様にして、2モル%イットリア部分安定化ジルコニア粉末（第一稀元素社製商品名「HSY-2.0」）と酸化アルミニウム粉末（大明化学工業社製商品名「TM-DAR」）を用いて、酸化アルミニウム1質量%を含む2モル%イットリア部分安定化ジルコニア粉末を得た。

## 【0086】

この粉末を用いて実施例4と同様にして、一边が100mm角の正方形で、酸化アルミニウム1質量%を含む厚さ0.3mmの2モル%イットリア部分安定化ジルコニアシートを得た。

## 【0087】

このシートを用いて、前記実施例1と同様にしてグレイン粒子の平均粒子径、最大粒子径、変動係数、高温耐久性、単斜晶率およびシート組成を求め、表2に示す結果を得た。

## 【0088】

## 比較例6

前記実施例4と同様にして、6モル%イットリア部分安定化ジルコニア粉末（第一稀元素社製商品名「HSY-2.0」）と酸化アルミニウム粉末（大明化学工業社製商品名「TM-DAR」）を用いて、酸化アルミニウム1質量%を含む6モル%イットリア部分安定化ジルコニア粉末を得た。

## 【0089】

この粉末を用いて実施例4と同様にして、一边が100mm角の正方形で、酸化アルミニウム1質量%を含む厚さ0.3mmの6モル%イットリア部分安定化ジルコニアシートを得た。

## 【0090】

このシートを用いて、前記実施例1と同様にしてグレイン粒子の平均粒子径、最大粒子径、変動係数、高温耐久性、単斜晶率およびシート組成を求め、表2に示す結果を得た。

## 【0091】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
イットニア組成	3Y	3.2Y	3.2Y	3.5Y	4.0Y
分散強化型酸化物	酸化チタン	酸化チタン	酸化ニオブ	酸化アルミニウム	酸化チタン 酸化アルミニウム
添加量(mass%)	0.3	0.8	0.5	1.0	0.6/0.6
シート組成分析(mass%)					
酸化チタン	0.31	0.77	0.009	0.01	0.63
酸化アルミニウム	0.02	0.01	0.02	0.98	0.62
酸化ニオブ	0.001以下	0.001以下	0.53	0.001以下	0.001以下
シリカ	0.003	0.003	0.004	0.008	0.008
酸化ナトリウム	0.001	0.002	0.002	0.005	0.005
グレイン粒子径(μm)					
平均径	0.34	0.34	0.37	0.30	0.39
最大径	0.52	0.55	0.63	0.51	0.80
変動係数(%)	28	26	25	23	28
3点曲げ強度(N/mm <sup>2</sup> )					
初期	1,100	1,050	1,060	910	820
ワイル係数	12.1	12.5	11.4	12.7	11.1
高温耐久性(%)					
1000Hrs	98	98	97	98	99
2000Hrs	97	98	95	97	96
単斜晶率(%)					
初期	0.1	0.1	0.3	0	0.2
1000Hrs	0.2	0.2	0.3	0.5	0.3
2000Hrs	0.5	0.6	0.3	0.8	0.4
スラリー粒度分布(μm)					
平均粒子径	0.48	0.40	0.40	0.24	0.36
90体積%径	1.25	1.17	1.19	0.88	1.03
限界粒子径	2.95	2.89	2.90	2.53	2.79

【0092】

【表2】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
イットリア組成	3Y	3Y	3.2Y	3.5Y	2Y	6Y
分散強化型酸化物	—	酸化チタン	酸化チタン	酸化ニオブ	酸化アルミ	酸化アルミ
添加量(mass%)	0	0.05	3	0.5	1.0	1.0
シート組成分析(mass%)						
酸化チタン	0.01	0.064	3.10	0.01	0.01	0.01
酸化アルミニウム	0.02	0.02	0.02	0.1	1.04	1.03
酸化ニオブ	0.001以下	0.001以下	0.001以下	0.51	0.001以下	0.001以下
シリカ	0.003	0.003	0.004	0.35	0.008	0.008
酸化ナトリウム	0.001	0.001	0.002	0.20	0.005	0.005
グレイン粒子径(μm)						
平均径	0.33	0.33	0.41	0.59	0.38	0.74
最大径	0.52	0.50	0.85	1.08	0.72	2.18
変動係数(%)	27	27	33	38	31	56
3点曲げ強度(N/mm <sup>2</sup> )						
初期	1,030	1,030	880	1,180	1,160	590
ワイル係数	12.6	12.5	9.4	13.3	11.8	8.9
高温耐久性(%)						
1000Hrs	93	94	97	88	79	93
2000Hrs	90	91	89	81	73	86
単斜晶率(%)						
初期	0.1	0.1	0.1	0.2	0.7	0.3
1000Hrs	3	2	6	10	13	3
2000Hrs	6	5	10	12	18	5
スラリー粒度分布(μm)						
平均粒子径	0.48	0.40	0.42	0.47	0.33	0.53
90体積%径	1.31	1.16	1.25	1.78	0.98	1.90
限界粒子径	2.88	2.87	3.08	4.25	2.57	3.30

## 【0093】

## 【発明の効果】

本発明は以上の様に構成されており、分散強化型酸化物を含む正方晶部分安定化型ジルコニア系セラミックスにおける、焼結体としての粒子径の平均値と最大径および変動係数を特定することによって、この種のジルコニア系セラミックスに欠けていた強度不足を改善し、優れた強度と強度持続性を備えた正方晶部分安定化型ジルコニア系セラミックスを提供できる。

## 【0094】

また本発明の製法によれば、グリーンシート製造用スラリーとしての固形成分の平均粒子径と90%体積%径および限界粒子径を適正に調整することによって、

上記特性を備えた高性能の正方晶部分安定化型ジルコニア系セラミックスを確実に得ることができる。

【0095】

そしてこのジルコニア系セラミックスは、その優れた強度と高温強度持続性を活かして、例えば例えば燃料電池用の固体電解質膜、光ファイバーのフェルール（コネクター）、各種プリンターのジルコニア基盤、ボールミルのメディア等として有効に活用できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 2. 8～4. 5モル%のイットリアを含み、且つアルミナ、チタニア、シリカなどの分散強化型酸化物を少量含む部分安定化型ジルコニア系セラミックスに指摘される強度不足を改善し、優れた強度と強度持続性を有するジルコニア系セラミックスとその製法を提供すること。

【解決手段】 2. 8～4. 5モル%のイットリアで部分安定化されると共に、分散強化型酸化物の少なくとも1種を0. 1～2質量%含有するジルコニア系セラミックスであって、走査型電子顕微鏡によって観察される粒子径の平均値が0. 1～0. 4  $\mu$ m、最大径が0. 4～0. 8  $\mu$ mであり、その変動係数が30%以下である正方晶部分安定化型のジルコニア系セラミックスを開示すると共に、この様なセラミックスを確実に製造することができる製法を開示する。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000004628]

1. 変更年月日 1991年 6月11日

[変更理由] 名称変更

住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

氏 名 株式会社日本触媒